



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 54 547 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
H 01 M 8/04
H 01 M 8/10

⑲ Aktenzeichen: 199 54 547.2
⑳ Anmeldetag: 12. 11. 1999
㉑ Offenlegungstag: 31. 5. 2001

DE 199 54 547 A 1

㉒ Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

㉓ Erfinder:
Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Brennstoffzellensystem und Verfahren zu seinem Betrieb

⑤⑦ Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystems, bei welchem wenigstens einer Brennstoffzelle anodenseitig ein Brennstoff, und kathodenseitig Luft und/oder Sauerstoff zugeführt wird, wobei ein aufgrund der Brennstoffzufuhr anodenseitig herrschender Druck und/oder ein aufgrund der Luftzufuhr kathodenseitig herrschender Druck mittels Druckreglermitteln geregelt wird.

DE 199 54 547 A 1

DE 199 54 547 A 1

1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zu seinem Betrieb nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. dem Oberbegriff des Patentanspruchs 4.

Als Brennstoffzellen finden insbesondere sogenannte protonenleitende Brennstoffzellen weite Verwendung. Derartige protonenleitende Brennstoffzellen weisen einen festen Elektrolyten aus einer protonenleitenden Kunststoffolie auf. Beschichtet ist diese Folie beidseitig jeweils mit einem Platin-Katalysator und einer Elektrode (Anode bzw. Kathode) beispielsweise aus gasdurchlässigem Graphitpapier. In die Bipolarplatten aus Graphit auf beiden Seiten des Katalysators sind feine Gaskanäle eingebracht, in denen auf der einen Seite ein Brennstoff, und auf der anderen Seite des Elektrolyten komprimierte Luft bzw. Sauerstoff zugeführt wird.

Herkömmliche Brennstoffzellen verwenden als Brennstoff Wasserstoff (H_2), welcher in der Brennstoffzelle vorgeschalteten Stufen beispielsweise aus Methanol reformiert wird. Hierbei erfolgt eine Beaufschlagung der Anodenseite mit im wesentlichen reinem Wasserstoff. Es sind ferner sogenannte Direkt-Brennstoff-Brennstoffzellen bekannt, wobei hier insbesondere auf sogenannte DMFC-Brennstoffzellen (engl. Direct Methanol Fuel Cell) hinzuweisen ist. Bei derartigen DMFC-Brennstoffzellen erfolgt eine direkte Beaufschlagung der Anode mit einem flüssigen Methanol/Wasser-Gemisch.

Bei sämtlichen Arten von Brennstoffzellen werden die Wasserstoffmoleküle (direkt oder indirekt) durch entsprechende Katalysatoren ionisiert und in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Elektronen zerlegt. Danach wandern die Protonen durch den Elektrolyten zur Kathode bzw. Negativelektrode. Da diese positiven Teilchen nun an der Anode fehlen, haben die negativ geladenen Elektronen dort die Überhand: Die Anode lädt sich negativ auf. Sauerstoffmoleküle auf der Kathodenseite nehmen, durch den Katalysator angeregt, Elektronen auf. Sauerstoffionen entstehen, wobei sich die Kathode positiv auflädt. Zwischen dem Minuspol der Anode und dem Pluspol der Kathode entsteht somit eine Spannung. Durch die Verbindung der beiden Elektroden über einen äußeren Stromkreis fließen nun die negativ geladenen Elektronen über diesen von der Anode zurück zur Kathode, und Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) verbinden sich zu Wasser (H_2O), welches als Wasserdampf austritt.

Alle Reaktionsoberflächen (anodenseitig und kathodenseitig) der Membran-Elektroden-Einheiten werden mit genau definierten Strömungsführungen versorgt, um eine maximale Reaktionsoberfläche zu erhalten. Derartige Strömungsführungen, auch Flow-Fields genannt, weisen jedoch einen charakteristischen Strömungswiderstand auf, der sich in einer Förderdruckerhöhung vor einer einzelnen Brennstoffzelle bzw. vor einem Brennstoffzellenstack äußert.

Bei DMFC-Brennstoffzellen ist insbesondere zu berücksichtigen, daß diese anodenseitig mit einem (flüssigen) Wasser/Methanol-Gemisch, und kathodenseitig mit (gasförmiger) Luft versorgt werden, so daß nicht nur unterschiedliche Strömungsführungen notwendig sind, sondern sich auch unterschiedliche Anstiege des Förderdrucks ergeben. Somit entsteht beim Betrieb einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstacks eine lastabhängige Druckdifferenz über die Membran-Elektroden-Einheit. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn aufgrund von der Brennstoffzelle nachgeschalteten Komponenten die Druckverlustkurven relativ verschoben werden. Die Druckdifferenz zwischen der Anodenseite und der Kathodenseite einer Membran-Elektroden-Einheit darf jedoch materialspezifische Werte nicht

2

überschreiten. Diese Randbedingung führt in der Praxis zu einer Leistungsgrenze beim Betrieb der Brennstoffzelle.

Aufgabe der Erfindung ist die Ermöglichung einer Erweiterung der Leistungsbereiche beim Betrieb einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstacks, insbesondere einer DMFC-Brennstoffzelle.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Brennstoffzellensystem mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 4.

Mittels der erfindungsgemäßen Maßnahme, den anodenseitig und/oder kathodenseitig herrschenden Druck mittels Druckreglermitteln zu regeln, ist es möglich, die anoden- bzw. kathodenseitig auftretenden Drücke in gegenüber herkömmlichen Lösungen wesentlich engeren Bandbreiten zu halten, so daß über einen großen Leistungsbereich des Brennstoffzellensystems eine optimale Leistungsausbeute erzielbar ist. Es ist insbesondere erfindungsgemäß möglich, das Druckniveau, insbesondere auf der Anodenseite, im wesentlichen konstant zu halten. Dies erweist sich als vorteilhaft, da die Leistungsausbeute des Brennstoffzellensystems mit dem Betriebsdruck gekoppelt ist. Erfindungsgemäß wird angestrebt, das Druckniveau sowohl anodenseitig als auch kathodenseitig möglichst konstant um einen definierten Betriebspunkt zu regeln.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems bzw. Verfahrens weisen die Druckreglermittel stromabwärtig bezüglich der wenigstens einen Brennstoffzelle angeordnete Düsen, insbesondere Freistrahldüsen, auf.

Durch Veränderung der Öffnungsquerschnitte derartiger Düsen ist es möglich, den Strömungswiderstand stromabwärtig der Brennstoffzelle zu variieren. Durch Verringerung der Öffnungsquerschnitte kann beispielsweise, im Falle einer geringen Strömung, der Druck angehoben werden, und bei starker Strömung bzw. hohem Volumenstrom unter Verringerung des Strömungswiderstandes durch entsprechende Erweiterung der Druck angehoben werden. Da der anodenseitig bzw. kathodenseitig in der Brennstoffzelle herrschende Druck sowohl von dem eingangsseitigen Druck (Förderdruck) als auch dem ausgangssseitigen Druck beeinflusst wird, kann der in der Brennstoffzelle herrschende Druck auf diese Weise in einfacher Weise, insbesondere bei veränderlichem Förderdruck, variiert bzw., falls gewünscht, konstant gehalten werden. Durch die einstellbaren Öffnungsquerschnitte der Regeleinheiten bzw. Düsen kann eine wesentliche Verringerung des Druckbetriebsbereiches erreicht werden. Ebenso kann durch eine derartige Regelung eine Minimierung des Differenzdrucks von Anoden- zu Kathodenseite erreicht werden.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems ist dieses als Direkt-Brennstoff-Brennstoffzellensystem, insbesondere DMFC-Brennstoffzellensystem, ausgebildet. Bei derartigen Brennstoffzellensystemen ergeben sich dadurch, daß sie anodenseitig mit einem flüssigen Wasser/Brennstoffgemisch, und kathodenseitig mit Luft versorgt werden, sehr unterschiedliche Strömungsführungen und somit auch in Abhängigkeit von vorliegenden Volumenströmen stark unterschiedliche Anstiege des Förderdrucks, wodurch der Differenzdruck von Anoden- zu Kathodenseite herkömmlicherweise groß ist. Erfindungsgemäß ist es möglich, durch Regelung der anoden- und kathodenseitig herrschenden Drücke diesen Differenzdruck innerhalb einer vorgegebenen geringeren Bandbreite zu halten.

Die Erfindung wird nun anhand der beigefügten Zeich-

DE 199 54 547 A 1

3

nung weiter beschrieben. In dieser zeigt

Fig. 1 eine stark vereinfachte Darstellung einer DMFC-Stackanordnung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems mit Betriebsperipherie.

Fig. 2 ein Schaubild zur Darstellung der Förderdruckerhöhung eines DMFC-Brennstoffzellenstacks als Funktion des Fördervolumenstromes, und

Fig. 3 ein Schaubild zur Darstellung einer bei Verwendung einer Freistrahldüse erzielbaren Systemdruckregelung.

In Fig. 1 ist in stark vereinfachter Form eine DMFC-Brennstoffzellen-Stackanordnung mit Betriebsperipherie dargestellt. Die Anordnung ist insgesamt mit 1 bezeichnet. Die Anordnung 1 weist eine Anodenseite 1a und eine Kathodenseite 1b auf. Ein Brennstoffkreislauf 2, über den flüssiges Methanol/Wasser-Gemisch in die Anodenseite 1a einführbar ist, ist mittels einer Umwälzpumpe 3 beaufschlagbar. Dosierungssysteme, mit denen Methanol in gewünschter Menge mit dem Wasser vermischbar ist, sowie entstehende Abgase verarbeitende Komponenten sind nicht im einzelnen dargestellt.

Kathodenseitig wird Luft über eine Luftleitung 4, welche mit einem Kompressor 5 beaufschlagbar ist, in die Brennstoffzellen-Stackanordnung 1 eingeführt.

Zwischen der Anodenseite 1a und der Kathodenseite 1b ist eine mit 7 bezeichnete Membran-Elektroden-Einheit ausgebildet.

Die Strömungsrichtung des Methanol/Wasser-Gemisches ist mittels eines Pfeiles 2a, diejenige der Luft mittels eines Pfeiles 4a veranschaulicht.

Stromabwärtig sind der Anordnung 1 eine erste Druckregereinheit 8a (anodenseitig) und eine zweite Druckregereinheit 8b (kathodenseitig) nachgeschaltet. Diese Druckregereinheiten 8a, 8b können insbesondere als Freistrahldüsen, wie sie bei der Wasserturbinentechnik zum Einsatz kommen, ausgebildet sein. Durch Verringerung bzw. Vergrößerung der Öffnungsquerschnitte der als Freistrahldüsen ausgebildeten Druckregereinheiten ist eine Variation bzw. Regelung des in der Brennstoffzellen-Stackanordnung 1 herrschenden Druckes erreichbar, wie im folgenden anhand der Fig. 2 und 3 erläutert wird.

In Fig. 2 ist mittels der durchgezogenen Kurve 10 der stromaufwärtig der Anodenseite 1a (beispielsweise in der Förderleitung) herrschende Druck, der sogenannte Förderdruck P₁, in Abhängigkeit von dem Fördervolumenstrom des Methanol/Wassergemisches dargestellt. Entsprechend ist mit der gestrichelten Kurve 11 der kathodenseitig herrschende Förderdruck P_{1'} in Abhängigkeit vom Fördervolumenstrom der geförderten Luft dargestellt. Man erkennt, daß für einen bestimmten Fördervolumenstrom X ein Differenzdruck ΔP zwischen Anodenseite und Kathodenseite herrscht. Erfindungsgemäß wird angestrebt, diesen Differenzdruck ΔP möglichst gering zu halten, so daß die dargestellte DMFC-Brennstoffzellen-Stackanordnung 1 über einen möglichst großen Fördervolumenstrombereich betreibbar ist.

Es sei angemerkt, daß für den Fall, daß stromabwärtig der Anodenseite bzw. Kathodenseite Umgebungsdruck herrscht, der anodenseitig bzw. kathodenseitig in der Brennstoffzellen-Stackanordnung herrschende Druck im wesentlichen gleich dem jeweiligen Förderdruck P₁ ist.

In Fig. 3 sind die erfindungsgemäß erzielbaren Druckregelungseffekte beispielhaft für die Anodenseite 1a dargestellt. Der Förderdruck P₁ in Abhängigkeit von dem geförderten Volumenstrom ist, für den unregelmäßigen Fall entsprechend Fig. 2 wiederum mit 10 bezeichnet. Man erkennt, daß der (unregelmäßige) Förderdruck P₁ über ein Fördervolumenstromintervall (X₁, X₃) von einem Wert P₁(X₁) bis zu einem

4

Wert P₁(X₃) ansteigt.

Durch Variation der Öffnungsquerschnitte der (anodenseitigen) Druckregereinheit 8a ist, wie bereits erläutert, ein stromabwärtig der Anodenseite herrschender Druck regelbar.

Dieser Druck P₂ ist, wiederum in Abhängigkeit von dem Fördervolumenstrom, für verschiedene Öffnungszustände der anodenseitigen Regeleinheit 8a mittels der gestrichelt dargestellten Kurve 12 dargestellt. Bei dem Fördervolumenstrom X₁ weist die Düse einen relativ kleinen Öffnungsquerschnitt, bei dem Wert X₂ einen mittleren, und bei dem Wert X₃ einen großen Öffnungsquerschnitt auf. Man erkennt, daß der Druck P₂ mit zunehmendem Öffnungsquerschnitt abnimmt.

Da der auf der Anodenseite 1a herrschende Systemdruck P_s sich aus einer Überlagerung der Drücke P₁ und P₂ ergibt, folgt, daß ein durch Regelung des Druckes P₂ ausgeregelter Systemdruck P_s über das Fördervolumenstromintervall (X₁, X₃) eine wesentlich kleinere Druckänderung erfährt, als dies bei herkömmlichen Systemen möglich war. Für den Fördervolumenstromwert X₁ ergibt sich beispielsweise insgesamt ein anodenseitiger Druck P_s(X₁), welcher, wie erläutert, sich aus einer Überlagerung der Drücke P₁(X₁) und P₂(X₁) ergibt. Insgesamt erhält man durch Überlagerung der Druckkurven 10 und 12 die Kurve 14, welche einen erfindungsgemäß ausgeregelten Systemdruck P_s der Anodenseite beschreibt. Man erkennt, daß der ausgeregelte Systemdruck P_s, wie er durch die Kurve 14 beschrieben ist, für ein gegebenes Fördervolumenintervall innerhalb eines wesentlich kleineren Intervalls, nämlich dem Intervall P_s(X₁), P_s(X₃) bzw. ΔP_s , variiert. Es sei angemerkt, daß für relativ große Fördervolumenströme der Einfluß des Druckes P₂ relativ gering ist, so daß gilt P_s(X₃) \approx P₁(X₃).

Erfindungsgemäß ist also der Systemdruck innerhalb eines wesentlich kleineren Intervalls regelbar. Eine entsprechende Regelung ist auf der Kathodenseite 1b möglich, so daß auch in einfacher Weise eine Minimierung des Differenzdruckes ΔP von Anoden- zu Kathodenseite erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem mit wenigstens einer Brennstoffzelle (1), welcher anodenseitig ein Brennstoff, und kathodenseitig Luft und/oder Sauerstoff zuführbar ist, **gekennzeichnet durch** Druckreglermittel (8a, 8b) zur Regelung eines aufgrund der Brennstoffzufuhr anodenseitig herrschenden Druckes und/oder eines aufgrund der Luftzufuhr kathodenseitig herrschenden Druckes.
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckreglermittel als stromabwärtig der wenigstens einen Brennstoffzelle (1) angeordnete Düsen (8a, 8b), insbesondere Freistrahldüsen, ausgebildet sind.
3. Brennstoffzellensystem nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wenigstens einen Brennstoffzelle (1) um eine Direkt-Brennstoff-Brennstoffzelle, insbesondere eine DMFC-Brennstoffzelle, handelt, welcher anodenseitig ein flüssiges Brennstoff/Wasser-Gemisch, insbesondere Methanol/Wasser-Gemisch, zuführbar ist.
4. Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystems, bei welchem wenigstens einer Brennstoffzelle anodenseitig ein Brennstoff, und kathodenseitig Luft und/oder Sauerstoff zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein aufgrund der Brennstoffzufuhr anodenseitig herrschender Druck und/oder ein aufgrund der Luftzufuhr kathodenseitig herrschender Druck mit-

DE 199 54 547 A 1

5

6

tels Druckreglermitteln (8a, 8b) geregelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckreglermittel (8a, 8b) als stromabwärtig bezüglich der wenigstens einen Brennstoffzelle angeordnete Düsen, insbesondere Freistrahldüsen, ausgebildet sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

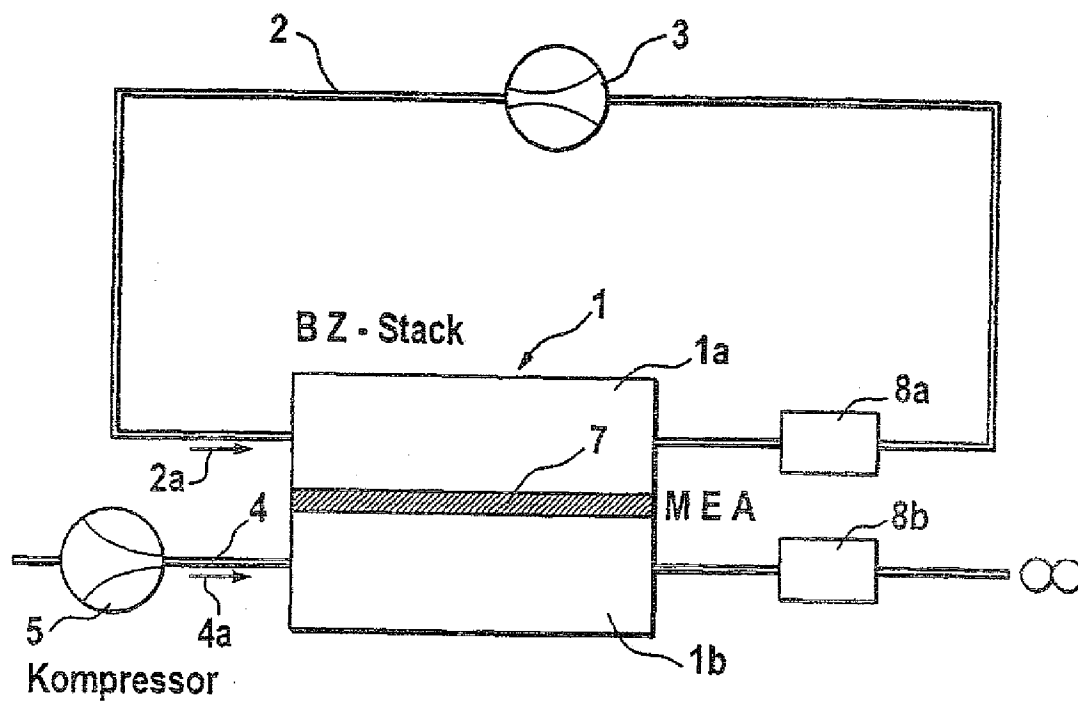
DE 199 54 547 A1

Int. Cl. 7:

H01M 8/04

Offenlegungstag:

31. Mai 2001

**Fig. 1**

ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

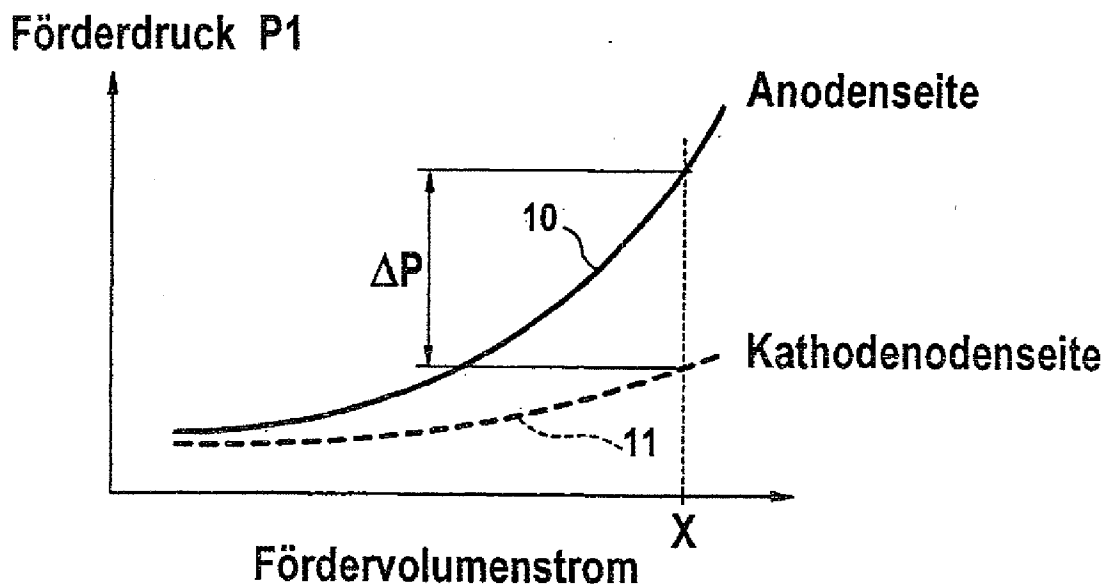
DE 199 54 547 A1

Int. Cl. 7:

H 01 M 8/04

Offenlegungstag:

31. Mai 2001

Fig. 2**Fig. 3**